

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 6 4 7
Application Number:

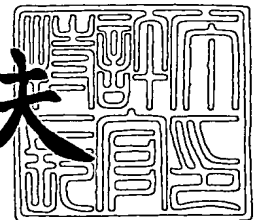
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 1 1 6 4 7]

出 願 人 西 川 ゴ ム 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 4 8 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 P046594
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区三篠町 2 丁目 2 番 8 号 西川ゴム工業株式会社
 内
 【氏名】 矢野 徹
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県広島市西区三篠町 2 丁目 2 番 8 号 西川ゴム工業株式会社
 内
 【氏名】 作田 信幸
【特許出願人】
 【識別番号】 000196107
 【氏名又は名称】 西川ゴム工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市川 利光
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115107
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高松 猛
 【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
 【識別番号】 100090343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子
 【電話番号】 03-5561-3990
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-130364
 【出願日】 平成15年 5 月 8 日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-184899
 【出願日】 平成15年 6 月 27 日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 092740
 【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	特許請求の範囲	1
【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	0002931	

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

L-乳酸を含む樹脂(1)と、D-乳酸を含む樹脂(2)とを含有してなることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、L-乳酸を含む共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、D-乳酸を含む共重合樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記多価アルコールが、ポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項3に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記多価カルボン酸が、クエン酸であることを特徴とする請求項3に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であることを特徴とする請求項1又は2に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記糖類が、澱粉であることを特徴とする請求項6に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記L-乳酸を含む樹脂(1) 100質量部に対し、前記D-乳酸を含む樹脂(2)を1～100質量部配合したことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか1項に記載の生分解性樹脂組成物を、所望の形状の加熱された金型内に射出成形することにより得られた生分解性樹脂成形品。

【請求項 10】

前記金型の加熱温度が90～130℃であることを特徴とする請求項9に記載の生分解性樹脂成形品。

**【書類名】明細書****【発明の名称】生分解性樹脂組成物および生分解性樹脂成形品****【技術分野】****【0001】**

本発明は、生分解性樹脂組成物に関するものであり、詳しくは優れた耐熱性を有するとともに、生分解性速度や溶融粘度の制御が可能な生分解性樹脂組成物に関するものである。また本発明は、該生分解性樹脂を射出成形することにより得られた生分解性樹脂成形品に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来から、軽量で加工性にすぐれ、腐食、分解しにくい特性を利用した各種プラスチック製品の多くが市場に出まわり、安価で、かつその利便性から、人の生活面や各種産業面の隅々にまでゆきわたってきている。一方、このような状況に対応して、使用後の前記プラスチック製品の廃棄物量が年々増加の傾向にあり、そのうえ、腐食、分解しにくい特性の物質であることから、これが大きな公害問題になってきている。

かかる情勢に対処して、上記の腐食、分解しにくいプラスチック製品に代わる、自然界に存在する生物、特に土や水の中の微生物により容易に、そして、最終的に水と二酸化炭素に分解される各種の生分解性樹脂の開発がなされ、環境保全型製品として注目されている。

生分解性樹脂として、例えばポリヒドロキシカルボン酸の製造方法は、下記特許文献1に開示されている。

【0003】

【特許文献1】特開平10-204157号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

近年、生分解性樹脂の適用範囲は多岐にわたり、中でも耐熱性を一層改善する要求が当業界にある。

したがって本発明の目的は、優れた耐熱性を有するとともに、生分解性速度や溶融粘度の制御が可能な生分解性樹脂組成物と、該生分解性樹脂を射出成形することにより得られた生分解性樹脂成形品とを提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

本発明者らは、鋭意検討の結果、下記の構成により、上記課題を達成することができた。

即ち、本発明は以下の通りである。

1. L-乳酸を含む樹脂(1)と、D-乳酸を含む樹脂(2)とを含有してなることを特徴とする生分解性樹脂組成物。

2. 前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、L-乳酸を含む共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、D-乳酸を含む共重合樹脂であることを特徴とする前記1.の生分解性樹脂組成物。

3. 前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であることを特徴とする前記1.又は2.の生分解性樹脂組成物。

4. 前記多価アルコールが、ポリプロピレングリコールであることを特徴とする前記3.の生分解性樹脂組成物。

5. 前記多価カルボン酸が、クエン酸であることを特徴とする前記3.の生分解性樹脂組成物。

【0006】

6. 前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であることを特徴とする前記1. 又は2. の生分解性樹脂組成物。

7. 前記糖類が、澱粉であることを特徴とする前記6. の生分解性樹脂組成物。

8. 前記L-乳酸を含む樹脂(1) 100質量部に対し、前記D-乳酸を含む樹脂(2) を1~100質量部配合したことを特徴とする前記1. ~7. のいずれかの生分解性樹脂組成物。

【0007】

9. 前記1. ~8. のいずれかの生分解性樹脂組成物を、所望の形状の加熱された金型内に射出成形することにより得られた成形品。

10. 前記金型の加熱温度が90~130℃であることを特徴とする前記9. の成形品。

【発明の効果】

【0008】

上記構成によれば、優れた耐熱性を有するとともに、生分解性速度や熔融粘度の制御が可能な生分解性樹脂組成物および生分解性樹脂成形品が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の生分解性樹脂組成物は、前記のように、L-乳酸を含む樹脂(1)と、D-乳酸を含む樹脂(2)とを含有してなることを特徴としている。なお、以下の説明において、L-乳酸を含む樹脂(1)およびD-乳酸を含む樹脂(2)を、それぞれ単に樹脂(1)および樹脂(2)と呼ぶことがある。

本発明で用いるL-およびD-乳酸は、商業的に容易に入手可能であり、例えば市販されている純度50%から95%までのいずれのものも利用可能であるが、入手の容易な90%乳酸が好ましい。

【0010】

本発明におけるL-乳酸を含む樹脂(1)およびD-乳酸を含む樹脂(2)は、それぞれL-乳酸のホモポリマーおよびD-乳酸のホモポリマーであることができるが、共重合樹脂であってもよい。

具体的には、第一の実施形態によれば、前記樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であることが好ましい。

また、本発明の第二の実施形態によれば、前記樹脂(1)が、少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であることが好ましい。

これらの実施形態によれば、得られる樹脂組成物にとくに柔軟性を付与することができる。

【0011】

まず、本発明の第一実施形態、即ち、前記樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂である実施形態について説明する。

樹脂(1)および(2)において、多価アルコールとしては、例えばポリビニルアルコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられ、中でも得られる樹脂の吸湿性を低減することのできるポリプロピレングリコールが好ましい。この場合のポリプロピレングリコールの分子量は、1000~3000が好ましい。

樹脂(1)および(2)において、多価カルボン酸としては、2個以上のカルボキシル

基を有する化合物であればとくに制限されないが、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸等が挙げられ、中でもクエン酸が好ましい。

【0012】

また、第一実施形態において、L-またはD-乳酸の使用割合は、樹脂(1)または(2)に対して50～99.99質量%が好ましい。L-またはD-乳酸の使用割合を50質量%以上にするによって、機械的強度や耐熱性を向上させることができる。また、L-またはD-乳酸の使用割合を99.99質量%以下にするによって、生分解速度の低下を防止することができる。

また、樹脂(1)および(2)において、多価アルコールの使用割合は、1～50質量%が好ましい。多価アルコールの使用割合を1質量%以上にするによって、生分解性速度や溶融粘度の制御が容易となる、また多価アルコールの使用割合を50質量%以下にするによって、樹脂強度を高めることができる。

また、樹脂(1)および(2)において、多価カルボン酸の使用割合は、0.1～20質量%が好ましい。多価カルボン酸の使用割合を0.1質量%以上にするによって、生分解性速度や溶融粘度の制御が容易となる。また多価カルボン酸の使用割合を20質量%以下にするによって、樹脂強度をさらに高めることができる。

なお、樹脂(1)および(2)それぞれは、多価アルコールおよび多価カルボン酸の種類は同じであってもよいが、異なってもよい。

【0013】

次に、本発明の第二実施形態、即ち、前記L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂である実施形態について説明する。

第二実施形態で用いるL-およびD-乳酸は、前記のように例えば市販されている純度50%から95%までのいずれのものも利用可能であるが、入手の容易な90%乳酸が好ましい。

また、樹脂(1)および(2)において使用される糖類としては、とくに制限されないが、澱粉、ブドウ糖、ショ糖、酢酸セルロース等が挙げられ、中でも原料コスト、反応性等の点から澱粉が好ましい。

【0014】

また、第二実施形態において、L-またはD-乳酸の使用割合は、樹脂(1)または(2)に対して30～99質量%が好ましい。L-またはD-乳酸の使用割合を30質量%以上にするによって、耐熱性をさらに高めることができる。また、L-またはD-乳酸の使用割合を99質量%以下にするによって、生分解速度の低下を防止することができる。

また、樹脂(1)および(2)において、糖類の使用割合は、0.01～20質量%が好ましい。糖類の使用割合を0.01質量%以上にするによって、生分解性速度や溶融粘度の制御が容易となる。また糖類の使用割合を20質量%以下にするによって、着色を防止し、樹脂強度をさらに高めることができる。

なお、共重合樹脂(1)および(2)それぞれは、糖類の種類は同じであってもよいが、異なってもよい。

【0015】

また、本発明において、いずれの実施形態に係る樹脂(1)および(2)も、公知の各種重合法を採用して合成することができるが、製造工程数、原料コストを勘案すると無溶媒直接重合法により合成するのが好ましい。すなわち、前記各種反応成分を反応容器に仕込み、反応触媒を添加し、減圧下、加熱、攪拌し、反応させることにより合成することができる。このときに使用する反応触媒は、通常のポリエステル重合に使用する触媒であればいずれのものであってもよいが、原料の乳酸が多量の水を含む場合があるので、優れた耐加水分解性および触媒活性を有する触媒が好ましい。このような触媒としては、有機スズ化合物、例えばモノアルキルスズ誘導体、ジアルキルスズ誘導体、具体的にはモノブチ

ルスズオキサイド、1, 3-置換-1, 1, 3, 3-テトラオルガノジスタノキサン等が挙げられ、中でも活性の高さから、モノブチルスズオキサイドが好ましい。

【0016】

このようにして得られた樹脂(1)および(2)は、いずれも、重量平均分子量1, 000~10, 000, 000であるのが好ましい。

樹脂(1)および(2)において、重量平均分子量を1, 000以上にすることによって耐熱性および機械的強度がさらに向上する。また重量平均分子量を10, 000, 000以下にすることによって、熔融粘度の過度の上昇が抑制され、各種原料の均一な分散が達成される。

また、いずれの実施形態に係る樹脂(1)および(2)も、例えば1軸または2軸押出機、ニーダーのような公知の樹脂混合機を用いて均一に混合することができる。また、樹脂(1)および(2)をそれぞれペレット化し、両者をドライブレンドした後、射出成形機内で混合および成形を行ってもよい(なお、本発明の生分解性樹脂組成物の射出成形については下記で説明する)。また、少量の場合は、それぞれの樹脂を有機溶剤に溶解した後、混合し乾燥してもよい。

【0017】

樹脂(1)と樹脂(2)との配合割合は、樹脂(1)100質量部に対し、樹脂(2)を1~100質量部配合するのが好ましい。さらに好ましくは、樹脂(1)100質量部に対し、樹脂(2)を10~70質量部配合するのがよい。この範囲内であれば、耐熱性を一層高めることができる。

【0018】

本発明の生分解性樹脂組成物は、生分解性速度や熔融粘度の制御を容易に行うことができる。例えば生分解性速度の制御は、共重合物質の澱粉、多価アルコール、多価カルボン酸の添加量を増量することにより、熔融粘度の制御は、澱粉の添加量を増量することにより行うことができる。

【0019】

また本発明の生分解性樹脂組成物は、改善された結晶化速度を有する。即ち、結晶化速度が増大している。このことにより、組成物の成形加工工程の間に迅速に結晶化が完了し、成形品の熱変形が大幅に抑制される。一般にポリ乳酸系樹脂は、ガラス転移点(T_g)50~60℃、結晶化温度100~120℃、融点170~180℃を有する樹脂であり、ポリ乳酸系樹脂の成形品をガラス転移点以上の温度で放置すると軟化して変形してしまう。しかしながら、結晶化が十分に進行した成形品は融点まで熱変形しない。本発明の組成物によれば、L-乳酸を含む樹脂(1)と、D-乳酸を含む樹脂(2)とを含有しているため、成形時の熱により、樹脂(1)および樹脂(2)が融点200℃程度の共晶を形成し、これが結晶化の核材となり迅速な結晶化が達成されると推定できる。

【0020】

本発明の生分解性樹脂組成物には、必要に応じて、成形加工性、樹脂強度、難燃性等の向上を目的として、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、カーボンブラック、タルク、マイカ、クレー、アルミナ、黒鉛等の各種無機充填剤を添加してもよい。また耐衝撃性を上げる目的で、脂肪酸、大豆油、菜種油、ロジン等の植物油系軟化剤、セルロース粉末、繊維、天然ゴム、ファクチス等を添加してもよい。さらに発泡させることを目的として、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の無機発泡剤や、アゾジカルボンアミド、p, p'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド等の有機発泡剤を添加してもよい。

【0021】

次に、本発明における成形品について説明する。

本発明の成形品は、前記の生分解性樹脂組成物を、所望の形状の加熱された金型内に射出成形することにより得られる。

射出成形条件は、樹脂(1)および(2)の組成、分子量、配合割合、添加剤の種類等を勘案して適宜決定すればよく、とくに制限されるものではないが、例えば、シリンダ温

度 160~180℃、射出圧力 45~70 kg/cm²、射出時間 0.5~10 秒、ノズル温度 175~185℃等が採用できる。

【0022】

また、金型の加熱温度は、90~130℃であることが好ましい。金型温度を 90℃以上にするによって、得られる成形品の耐熱性をさらに改善することができる（例えば熱変形温度の上昇）。また金型温度を 130℃以下にするによって、生分解性樹脂組成物の硬化時間が短縮し、製造コストを抑制することができる。

なお、射出成形された生分解性樹脂組成物の金型内での保持時間（冷却時間）は、例えば 60~180 秒であるのが好ましい。

【実施例】

【0023】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

実施例 1

少なくとも L-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂（樹脂（1））の調製

還流塔を設置した 90 リットル容の逆円錐リボン翼式リアクタに、90% L-乳酸 25 kg、ポリプロピレングリコール（Mw=2000）7.8 kg、クエン酸 0.5 kg、触媒としてモノブチルスズオキサイド 15 g を投入し、反応温度 190℃で、真空度を 9 kPa（70 Torr）から 0.01 kPa（0.1 Torr）まで徐々に上昇させながら、翼の回転数を 130 rpm として 22 時間反応を行った。得られた樹脂（1）の重量平均分子量は、約 200 万であり、融点（mp）は 121℃であった。

【0024】

少なくとも D-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂（樹脂（2））の調製

450 mm の空気冷却管と外部攪拌装置を取り付けた 500 ml 容のセパラブルフラスコに、D-乳酸 200 g、ポリプロピレングリコール（Mw=2000）62.4 g、クエン酸 4 g、触媒としてモノブチルスズオキサイド 0.1 g を投入し、反応温度 190℃で、真空度を 9 kPa（70 Torr）から 0.01 kPa（0.1 Torr）まで徐々に上昇させながら、22 時間加熱攪拌した。得られた樹脂（2）の重量平均分子量は、3 万であり、融点（mp）は 128℃であった。

【0025】

本発明の組成物の調製

外部攪拌装置を取り付けた 500 ml 容のセパラブルフラスコに、前記で調製した樹脂（1）および（2）をそれぞれ 100 g ずつ入れ、フラスコ内を窒素置換した後、190℃で 30 分間攪拌し、冷却した。得られた組成物の融点（mp）は 185℃であり、優れた耐熱性を有することが確認された。

また組成物を土中に 2 ヶ月埋設処理したところ、生分解されていることも確認された。

【0026】

実施例 2

少なくとも L-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂（樹脂（1））の調製

還流塔を設置した 90 リットル容の逆円錐リボン翼式リアクタに、90% L-乳酸 30 kg、コーンスターチ 30 g、触媒としてモノブチルスズオキサイド 15 g を投入し、反応温度 190℃で、真空度を 9 kPa（70 Torr）から 0.01 kPa（0.1 Torr）まで徐々に上昇させながら、翼の回転数を 130 rpm として 22 時間反応を行った。得られた樹脂（1）の重量平均分子量は、48 万であり、融点（mp）は 155℃、ガラス転移点（Tg）は 51℃であった。

【0027】

少なくとも D-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂（樹脂（2））の調製

450 mm の空気冷却管と外部攪拌装置を取り付けた 500 ml 容のセパラブルフラス

コに、D-乳酸 200 g、コーンスターチ 0.2 g、クエン酸 4 g、触媒としてモノブチルスズオキサイド 0.1 g を投入し、反応温度 190℃ で、真空度を 9 kPa (70 Torr) から 0.01 kPa (0.1 Torr) まで徐々に上昇させながら、22 時間加熱攪拌した。得られた樹脂 (2) の重量平均分子量は、12 万であり、融点 (mp) は 148℃、ガラス転移点 (Tg) は 47℃ であった。

【0028】

本発明の組成物の調製

外部攪拌装置を取り付けた 500 ml 容のセパラブルフラスコに、前記で調製した樹脂 (1) および (2) をそれぞれ 100 g ずつ入れ、フラスコ内を窒素置換した後、190℃ で 30 分間攪拌し、冷却した。得られた組成物の融点 (mp) は 211℃、ガラス転移点 (Tg) は 59℃ であり、優れた耐熱性を有することが確認された。

また組成物を土中に 2 ヶ月埋設処理したところ、生分解されていることも確認された。

【0029】

実施例 3

下記表 1 に示す配合・反応条件により得られた樹脂 (1) と樹脂 (2) を下記表 2 の配合割合比率 (質量部) でドライブレンドした後、クリモト (株) 製 KRC ニーダ (2 軸押出機) を用いて混合し樹脂組成物を得た。各樹脂組成物の評価結果を下記表 2 に示す。

【0030】

【表 1】

表 1

項目	樹脂(1)	樹脂(2)
(配合)		
L-乳酸(ヒューラック社製)	30kg	—
D-乳酸(ヒューラック社製)	—	30kg
デンプン(コーンスターチ)	30g	30g
モノブチルスズオキサイド	15g	15g
(反応条件)	140℃×3h, 70Torr 195℃×3h, 70Torr 195℃×3h, 4Torr 195℃×15h, 0.1Torr (合計24時間)	140℃×3h, 70Torr 195℃×3h, 70Torr 195℃×3h, 4Torr 195℃×13h, 0.1Torr (合計22時間)
Mw(重量平均分子量)	230, 000	210, 000

【0031】

【表 2】

表 2

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂(1)	100	80	70	60	50	40	30	20	-
樹脂(2)	-	20	30	40	50	60	70	80	100
融点(°C)注1	152	200	201	205	215	214	209	209	147
結晶化サンプルの結晶化温度(°C)注2	-	100.2	-	-	-	-	-	-	-
結晶化サンプルの融点(°C)注2	152.9	198.8	204.3	206.5	208.0	206.1	204.5	200.1	144.2
非結晶化サンプルの結晶化温度(°C)注2	112.4	97.6	91.7	91.8	98.2	101.2	106.3	-	-
非結晶化サンプルの融点(°C)注2	150.3	188.6	188.6	201.1	181.8	184.4	185.9	-	-

【0032】

注1：島津製作所製フローテスターCFT-500Cを使用して測定した。

注2：PERKIN-ELMER製熱分析装置DSC-7を使用して測定した。

結晶化サンプルの作製条件：50℃で3日間真空乾燥した。

非結晶化サンプルの作製条件：窒素ガス中で220℃に加熱し、完全溶解した後、液体窒素中で急速冷却した。

【0033】

上記表2より、樹脂(1)と樹脂(2)を混合した樹脂組成物は、樹脂(1)、樹脂(2)のいずれか単独のものよりも融点が格段に高く、優れた耐熱性を有するものと判断される。また、上記表2の樹脂組成物No. 1～9を土中に2ヶ月埋設処理したところ、樹脂(1)と樹脂(2)を混合した樹脂組成物No. 2～9は、いずれも生分解されていることが確認された。

【0034】

実施例4

少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂(樹脂(1))の調製
還流塔を設置した90リットル容の逆円錐リボン翼式リアクタに、90%L-乳酸30kg、コーンスターチ30g、触媒としてモノブチルスズオキサイド15gを投入し、反応温度190℃で、真空度を9kPa(70Torr)から0.01kPa(0.1Torr)

r r) まで徐々に上昇させながら、翼の回転数を 130 r p m として 22 時間加熱反応を行った。得られた樹脂 (1) の重量平均分子量は、21 万であった。

【0035】

少なくとも D-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂 (樹脂 (2)) の調製
還流塔を設置した 90 リットル容の逆円錐リボン翼式リアクタに、90% D-乳酸 (ピ
ューラック社製) 30 k g、コーンスターチ 30 g、触媒としてモノブチルスズオキサ
イド 15 g を投入し、反応温度 190℃ で、真空度を 9 k P a (70 T o r r) から 0.0
1 k P a (0.1 T o r r) まで徐々に上昇させながら、翼の回転数を 130 r p m とし
て 22 時間加熱反応を行った。得られた樹脂 (2) の重量平均分子量は、22 万であ
った。

【0036】

本発明の組成物の調製

得られた樹脂 (1) と樹脂 (2) を下記表 3 の配合割合比率 (質量部) でドライブレン
ドした後、クリモト (株) 製 K R C ニーダ (2 軸押出機) を用いて混合し樹脂組成物を得
(ペレット)、融点および結晶化速度を測定した。各樹脂組成物の評価結果を下記表 3 に
示す。

また組成物を土中に 2 ヶ月埋設処理したところ、生分解されていることも確認された。

【0037】

なお、結晶化速度は次のようにして判定したものである。

金型温度 90℃、冷却時間 1 分の条件で厚さ 4 mm の J I S K 7 1 1 3 の 1 号形を成形
し、該成形体を白色コピー紙に印刷された明朝体 10.5 ポイントの文字の上に置き、該
文字が該成形体を透して容易に判読できるものを結晶化速度小、樹脂が白濁して判読が容
易でないものを結晶化速度中、全く判読できないものを結晶化速度大と判定した。

【0038】

【表 3】

表 3

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
樹脂(1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-
樹脂(2)	-	1	5	11	25	43	67	100	150	230	400	100
融点(℃)注	152	161	161	163	200	201	205	215	214	209	209	147
結晶化 速度	小	小	大	大	大	大	大	大	大	大	大	小

【0039】

注：島津製作所製フローテスター C F T-500C を使用して測定した。

【0040】

実施例 5

市販の L-乳酸のホモポリマー (三井化学 (株) 製レイシア H-100J、重量平均分子
量 180,000) を樹脂 (1) としたこと以外は、実施例 4 と同様とした。結果を表
4 に示す。

【0041】

【表 4】

表 4

No.	13	14	15	16	17	18
樹脂(1)	100	100	100	100	100	100
樹脂(2)	—	1	3	5	11	25
融点(℃)	183	182	188	187	187	200
結晶化 速度	小	小	中	大	大	大

注)融点をさらに上昇させることは可能であるが、成形温度がポリ乳酸の分解温度と近接する。

【0042】

実施例 6

L-乳酸のホモポリマー（三井化学（株）製、商品名レイシアH-100J）と、実施例 4 の樹脂（2）とを、下記表 5 に示した配合割合においてドライブレンドし、成形品が 100mm×12mm×4mm のサイズの棒状となるような金型に、以下の射出条件にて射出成形した。なお金型温度および金型内での樹脂の保持時間（冷却時間）を表 5 に示す。冷却終了後、金型を開放すると所望の形状の固化した成形品が得られているのが確認された。

【0043】

射出成形条件

使用した射出成形機：（株）山城精機製作所製、商品名 SAV-30

射出圧力：55 kg/cm²

射出時間：5 秒

シリンダ温度：170℃

ノズル温度：180℃

【0044】

得られた成形品に対し、自動ヒートディストーションテスター（安田精機（株）製）を用いて JIS K7191 の熱変形温度を測定した。また、JIS K7113 の最大引張強度および破断時の伸びも併せて測定した。結果を表 5 に示す。

【0045】

【表 5】

表5

No.	19	20	21	22	23	24
樹脂(1)	100	100	100	100	100	100
樹脂(2)	—	—	10	10	20	20
金型温度(℃)	30	110	110	30	110	30
冷却時間(秒)	30	成形不可	120	30	120	30
最大引張強度 JIS K7113(kgf/cm ²)	640	成形不可	610	410	428	313
破断時の伸び JIS K7113(%)	4.2	成形不可	1.9	2.1	1.5	2.0
熱変形温度 JIS K7191(℃)	53	成形不可	136	53	139	52

樹脂(1)および(2)の数値は質量部である。

樹脂(1): L-乳酸のホモポリマー(三井化学(株)製、商品名レイシアH-100J)

【0046】

表5から分かるように、本発明の生分解性樹脂組成物を射出成形することにより得られた成形品は、樹脂(2)を配合しないものに比べて熱変形温度が大幅に改善されていることが分かる(53℃→130℃以上)。

【0047】

実施例7

実施例6におけるNo. 21の生分解性樹脂組成物を用い、金型温度を25～110℃

の範囲としたこと以外は、実施例 6 を繰り返し、熱変形温度を測定した。結果を図 1 に示す。

図 1 から、金型温度が 90℃ 以上になると、熱変形温度が向上することが分かる。

【0048】

なお、前記実施例では、L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂である例と、L-乳酸を含む樹脂(1)が、ホモポリマー、あるいは少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂である例のみを取り上げて説明したが、本発明はこれに限定されない。すなわち、例えばL-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であり、D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であってもよいし、L-乳酸を含む樹脂(1)が、少なくともL-乳酸および糖類を共重合して得られる共重合樹脂であり、D-乳酸を含む樹脂(2)が、少なくともD-乳酸、多価アルコールおよび多価カルボン酸を共重合して得られる共重合樹脂であってもよいし、また、これらに限定されず、その他の組み合わせであってもよい。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明によれば、優れた耐熱性を有するとともに、生分解性速度や溶融粘度の制御が可能な生分解性樹脂組成物および生分解性樹脂成形品が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0050】

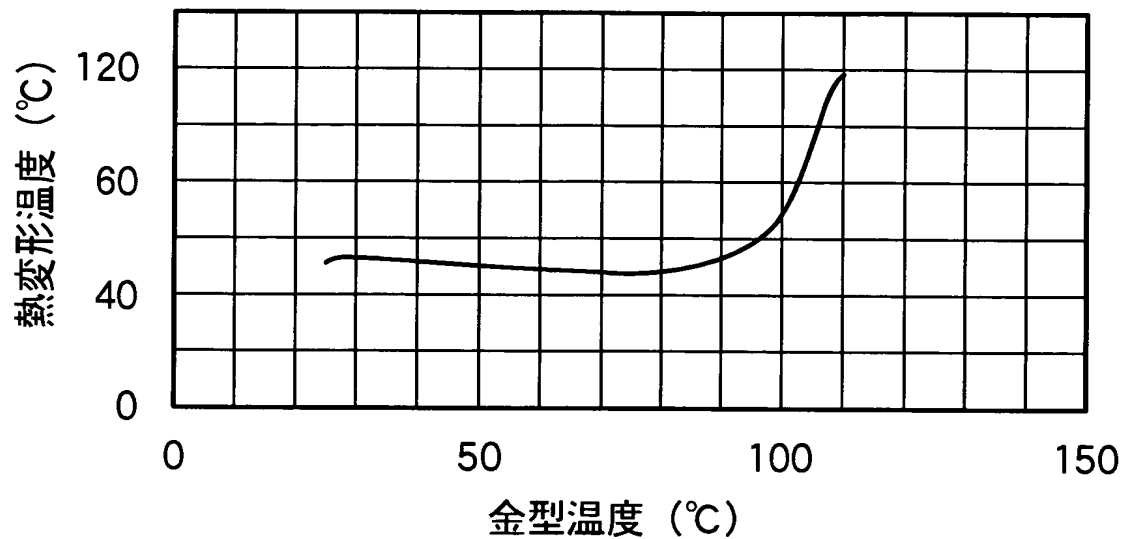
【図 1】 実施例 7 における金型温度と熱変形温度との関係を示す図である。



【書類名】図面

【図 1】

成形時の金型温度と熱変形温度の関係



**【書類名】 要約書****【要約】**

【課題】 優れた耐熱性を有するとともに、生分解性速度や熔融粘度の制御が可能な生分解性樹脂組成物および生分解性樹脂成形品を提供すること。

【解決手段】 L-乳酸を含む樹脂（１）と、D-乳酸を含む樹脂（２）とを含有してなることを特徴とする生分解性樹脂組成物であり、前記L-乳酸を含む樹脂（１）がL-乳酸を含む共重合樹脂であり、前記D-乳酸を含む樹脂（２）がD-乳酸を含む共重合樹脂であることが好ましい。また該組成物を所望の形状の加熱された金型内に射出成形することにより生分解性樹脂成形品が得られる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 6 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 9 6 1 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	広島県広島市西区三篠町 2 丁目 2 番 8 号
氏 名	西川ゴム工業株式会社